

Doc. 1-1 on ss 4 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Additive for improving adhesive strength and cohesion of oils and fats - contg. carboxyl-free homo- or copolymers of ester(s) of (meth)acrylic acid and monofunctional alcohol(s)

Patent Number : DE3924160

International patents classification : C08F-020 18 C08F-220 18 C10M 101-04 C10M 145 14 C10M 177-00 C10N 030-00

• Abstract :

DE3924160 A Additive for improving the adhesive strength and cohesion of oils and fats, based on synthetic polymer cpds. (I) soluble in an oil phase, is claimed. (I) are carboxyl-free homo-(co) polymers of (meth)acrylic acid esters and monofunctional 4 C alcohols (pref. (meth)acrylic acid esters). (I) can also contain other copolymerisable carboxyl-free comonomers and have a limiting viscosity no. of 300 ml/g (measured in tetrahydrofuran at 25 deg C).

Prepn. of the additive are also claimed

USE/ADVANTAGE : Additive influence the rheology of oils and fats and can be used as lubricant additive. (8pp Dwg No 0 0)

• Publication data :

Patent Family : DE3924160 A 19910124 DW1991-05 * AP
1989DE-3024160 19890721

WO9101362 A 19910207 DW1991-08 DSNW: AU BR JP US
DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LU NL SE

AU9060708 A 19910222 DW1991-20

EP-483257 A 19920506 DW1992-19 Eng 30p ED: Based on
WO9101362 AP: 1990EP-0911601 19900712 DSR: AT CH DE

FR GB LI SE

Priority n° : 1989DE-3924160 19890721; 1989DE-3024160
19890721

Covered countries : 17

Publications count : 4

Cited patents : DE2441277; EP-242040; EP--48084; EP--51169;
FR1308412; FR2041052; FR2229477; GB1195320; US3758406;
US4027070

Additional words : HOMOPOLYMER POLYMETHACRYLIC

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA

Inventor(s) : FICKEN U; GORZINSKI M; SCHMID KH

• Accession codes :

Accession N° : 1991-030277 [05]

Sec. Acc. n° CPI : C1991-012921

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A04-F06E3 A12-
W02A H07-G09

Derwent Classes : A14 A97 H07

• Update codes :

Basic update code : 1991-05

Equiv. update code : 1991-08; 1991-20;
1992-19

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3924160 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 39 24 160.2
㉑ Anmeldetag: 21. 7. 89
㉒ Offenlegungstag: 24. 1. 91

㉓ Int. Cl. 5:
C 10 M 145/14
C 10 M 101/04
C 10 M 177/00
// C10N 30 06,40 08,
70:00,B29C 33/60,
B28B 7/38

DE 3924160 A1

㉔ Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

㉕ Erfinder:
Schmid, Karl-Heinz, Dr., 4020 Mettmann, DE; Eicken,
Ulrich, Dr.; Gorzinski, Manfred, 4000 Düsseldorf, DE

㉖ **Additiv zur Beeinflussung der Rheologie von Ölen und Fetten, seine Herstellung und seine Verwendung**

Beschrieben wird ein Additiv zur Erhöhung der Haftfestigkeit und Kohäsion von Ölen und Fetten auf Basis synthetischer, in einer Ölphase löslicher Polymerverbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß sie als synthetische Polymerverbindungen carboxylgruppenfreie Homo- und/oder Mischpolymere von Estern der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure und monofunktionellen Alkoholen mit wenigstens 4 C-Atomen - (Meth)Acrylsäureester - enthalten, die auch andere copolymerisierbare carboxylgruppenfreie Comonomere in höchstens etwa gleichen Mengenanteilen enthalten können und eine Grenzviskosität $[\eta]$, gemessen in Tetrahydrofuran bei 20°C, von wenigstens 300 ml · g⁻¹ aufweisen. Beschrieben werden weiterhin ein Verfahren zur Einarbeitung der Polymerverbindungen in Trägeröle sowie Öle und Fette mit einem Gehalt des erfindungsgemäßen Additivs.

DE 3924160 A1

Die Erfindung betrifft neuartige Additive bzw. Additivgemische zur Beeinflussung der Rheologie von Ölen und/oder Fetten, wobei sich die Bedeutung dieses Additivzusatzes insbesondere unter mechanischer Krafteinwirkung im Anwendungsfall ausweist. Die Erfindung umfaßt die Herstellung dieser neuartigen Additive sowie ihren Einsatz in Ölen und/oder Fetten insbesondere des Schmiermittelbereichs.

Es ist bekannt, Stoffen bzw. Stoffgemischen auf Basis organischer Öle und/oder Fette sogenannte tackifier zuzusetzen, um das charakteristische Eigenschaftsbild bei der Verwendung solcher Öle und Fette zu verbessern. Zusatzstoffe dieser Art sind in der Regel öllösliche Polymerverbindungen verschiedenartigsten Ursprungs. Ihr Zusatz beispielsweise zu Schmierstoff-relevanten Formulierungen führt in erwünschter Weise zur Abwandlung rheologischer Eigenschaften, insbesondere bei der Einwirkung von Scherkräften. Unter dem Einfluß von mechanischen Krafteinwirkungen können wichtige Verbesserungen zur Adhäsion und/oder Kohäsion der Öle und/oder Fette eingestellt werden. Additive der hier betroffenen Art werden beispielsweise eingesetzt, um das Entstehen unerwünschter Ölnebel zu verhindern, das Fadenziehvermögen und/oder das Haftvermögen von Ölen zu verbessern oder ganz allgemein Öle und/oder Fette verbesserter Scherstabilität zur Verfügung zu stellen.

Die Erfindung geht von der Aufgabe aus, ein Additiv zur Verfügung zu stellen, das sich auf dem hier betroffenen Einsatzgebiet durch besonders vorteilhafte Wirkungen auszeichnet.

Die technische Lösung dieser Aufgabenstellung liegt in der Auswahl einer ganz bestimmten Polymerklasse, die sich einerseits durch die Struktur der polymerbildenden Monomerbestandteile kennzeichnet, gleichzeitig aber auch noch durch Mindestgrenzen zum Polymerisationsgrad bestimmt ist.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform ein Additiv zur Erhöhung der Haftfestigkeit und Kohäsion von Ölen und Fetten auf Basis synthetischer, in einer Ölphase löslicher Polymerverbindungen, wobei das Kennzeichen dieses Additivs darin liegt, daß es als synthetische Polymerverbindungen carboxylgruppenfreie Homo- und/oder Mischpolymere von Estern der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure und monofunktionellen Alkoholen mit wenigstens 4 C-Atomen enthält, wobei diese Polymerverbindungen auch andere copolymerisierbare carboxylgruppenfreie Comonomere in höchstens etwa gleichen Mengenanteilen aufweisen können, und daß weiterhin die erfindungsgemäß ausgewählten synthetischen Polymerverbindungen eine Grenzviskositätszahl $[\eta]$, gemessen in Tetrahydrofuran bei 20°C, von wenigstens 300 ml · g⁻¹ aufweisen. Bevorzugt liegt die Grenzviskositätszahl $[\eta]$ der carboxylgruppenfreien Polymerverbindungen — ebenfalls gemessen bei 20°C Tetrahydrofuran — bei wenigstens 500 ml · g⁻¹. Besonders geeignete Polymerverbindungen besitzen entsprechende Werte für $[\eta]$ von wenigstens 800 ml · g⁻¹.

Die wesentlichen Monomerbausteine für die erfindungsgemäß als Additivzusatz vorgesehenen Polymerverbindungen sind ausgewählte Ester der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure — im folgenden der Einfachheit halber als (Meth)Acrylate bzw. (Meth)Acrylsäureester bezeichnet. Die Alkoholkomponente dieser (Meth)Acrylate leitet sich von geradkettigen und/oder verzweigten monofunktionellen Alkoholen mit wenigstens 4 C-Atomen ab, wobei entsprechende Alkoholreste mit wenigstens 6 C-Atomen und insbesondere solche des C-Kettenbereichs von 6 bis 18 besonders bevorzugt sein können. In der Praxis wichtige Vertreter dieser Monomerbausteine enthalten wenigstens in dem überwiegenden Anteil der (Meth)Acrylate geradkettige und/oder verzweigte und/oder auch gesättigte cyclische Alkoholreste mit bevorzugt 6 bis 12 C-Atomen. Im Rahmen dieser Unterkategorie kann den n-Hexyl-(meth)-acrylaten und/oder den 2-Ethylhexyl(meth)acrylaten als Monomer-Hauptkomponente besondere Bedeutung zukommen. Die erfindungsgemäß als Additiv vorgesehenen Polymerverbindungen können Homopolymerisate und/oder Copolymerisate des angegebenen Typs sein, wobei im Bereich der Copolymerisate begrifflich zwei Klassen zu trennen sind. In der ersten Klasse werden unterschiedliche (Meth)Acrylate der angegebenen Definition miteinander copolymerisiert und bilden damit ein copolymeres Reaktionsprodukt, das gleichwohl in seiner Gesamtheit die erfindungsgemäße Definition der wesentlichen Monomerbausteine auf (Meth)Acrylatbasis erfüllt. Andererseits umfaßt die Erfindung aber auch die Mitverwendung carboxylgruppenfreier copolymerisierbarer Monomerverbindungen, die sich nicht der erfindungsgemäßen (Meth)Acrylatdefinition zuordnen. In diesem Fall sind höchstens etwa gleiche Mengenanteile der Comonomeren im Polymermolekül vorhanden. Zweckmäßigerweise liegt in diesem Fall der Comonomergehalt bei höchstens etwa 35 Gew.-% und vorzugsweise bei nicht mehr als etwa 25 Gew.-% — jeweils bezogen auf das Monomergemisch. Vergleichsweise geringe Mengen mit bis zu 5 bis 10 Gew.-% der Comonomeren im Polymermolekül können besonders zweckmäßig sein. Geeignete Comonomere der zuletzt genannten Art können beispielsweise Styrol und Styrolerivate wie Alkylstyrole, (Meth)Acrylate von monofunktionellen Alkoholen mit weniger als 4 C-Atomen, Acrylnitril, Vinylester von aliphatischen Carbonsäuren wie Vinylacetat und/oder Vinylester höherer aliphatischer Carbonsäuren mit bis zu 18 C-Atomen oder auch weitere übliche Comonomere sein.

Das erfindungsgemäße Additiv ist vorzugsweise als bei Normaltemperatur gießfähige Lösung der Polymerverbindung in einem Trägeröl ausgebildet. Als Trägeröl können beliebige Ölphasen eingesetzt werden, die eine homogene Einmischung des Additivs in die letztlich zu modifizierende Öl- bzw. Fettzubereitung zulassen. In Betracht kommen hier — die hinreichende Löslichkeit vorausgesetzt — Öle auf Basis reiner Kohlenwasserstoffverbindungen. Es kann allerdings bevorzugt sein, Trägeröle einzusetzen, die sich durch erhöhte biologische Verträglichkeit auszeichnen. In aller Regel handelt es sich hierbei um Kohlenwasserstoffverbindungen, die mit Sauerstofffunktionen derivatisiert sind. Innerhalb dieser Klasse kann den Esterölen besondere praktische Bedeutung zukommen. Geeignet sind beispielsweise Esteröle auf natürlicher und/oder synthetischer Basis, wobei wiederum aus Gründen der Umweltverträglichkeit Esterölen natürlichen Ursprungs besondere Bedeutung zukommen kann. Über die Kettenlänge der Ester-bildenden Carbonsäurereste, das Ausmaß ihrer olefinischen Doppelbindungen in den Säureresten und/oder über die Funktionalität der Alkoholkomponente kann Einfluß auf die Rheologie dieses Trägeröles genommen werden. Geeignet als Trägeröl sind beispielsweise raffinierte bei

Raumtemperatur gut fließfähige Triglyceride von Fettsäuren mit bis zu 24 C-Atomen, die insbesondere im Bereich C_{16-24} wenigstens anteilsweise einfach und/oder mehrfach olefinisch ungesättigt sind.

Die Menge der eingesetzten Polymerverbindung im Trägeröl des Additivs bestimmt sich durch anwendungstechnische Gesichtspunkte, insbesondere durch die gewünschte einfache Handhabbarkeit dieses Additivs bei Zusatz und Einmischung zu Ölen und/oder Fetten des Schmierstoffbereichs. Der Polymergehalt im Additiv kann dementsprechend beispielsweise bis zu 5 Gew.-% betragen und liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 0,5 bis 3 Gew.-% — bezogen jeweils auf Additivgesamtgewicht.

Die Herstellung der erfindungsgemäß als Additiv eingesetzten Polymerverbindungen erfolgt insbesondere durch Emulsionspolymerisation in einem wäßrigen Medium. Bevorzugt ist dabei die Einhaltung vergleichsweise niedriger Temperaturen während des Polymerisationsvorganges. Bevorzugte Arbeitstemperaturen bei der Polymerisation liegen im Bereich bis etwa 60°C, wobei insbesondere während des Reaktionszeitraumes, der sich durch einen exothermen Reaktionsverlauf kennzeichnet, die Einhaltung von Arbeitstemperaturen im Bereich von etwa 25 bis 35°C zweckmäßig ist. Erst zur Vervollständigung der Polymerisationsreaktion wird dann zweckmäßigerweise auf Temperaturen bis maximal etwa 60°C aufgewärmt.

Die zur wäßrigen Emulsionspolymerisation eingesetzte Wasserphase enthält vorzugsweise oberflächenaktive Verbindungen, insbesondere anionische Tenside, zur Begünstigung der Wasserlöslichkeit der an sich weitgehend wasserunlöslichen Monomerverbindungen. Die Menge dieser Tenside kann beispielsweise bis zu 15 Gew.-% — bezogen auf das eingesetzte Monomere bzw. Monomergemisch — ausmachen und liegt zweckmäßigerweise im Bereich von etwa 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere im Bereich von etwa 3 bis 10 Gew.-%, bezogen jeweils auf das Monomergewicht. Die oberflächenaktiven Verbindungen können in ihrer Gesamtheit von Anfang an eingesetzt werden, sie können aber auch gewünschtenfalls im Verlaufe der Reaktion dem wäßrigen Medium zugegeben werden. Geeignete anionische Tenside zählen beispielsweise zu den Klassen der Alkyl- bzw. Arylsulfonate, der Alkyl- bzw. Arylsulfate und der Ethersulfate. Geeignete Beispiele sind etwa Fettsäurealkoholsulfate wie Natriumlaurylsulfat oder entsprechende Fettsäureethersulfate wie das Natriumsalz eines $C_{12/14}$ -Fettsäurealkohol-4 EO-Sulfats. Andere geeignete anionische Emulgatoren sind Alkylbenzolsulfonate, Alkylphenolsulfate bzw. Alkylphenolethersulfate. Eine wichtige Emulgatorenklasse sind Sulfobornsteinsäurederivate, beispielsweise Dialkylsulfosuccinate oder Sulfosuccinate von alkoxylierten insbesondere ethoxylierten Alkanolen insbesondere Fettsäurealkoholen.

Die wäßrige Emulsionspolymerisation bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen unter Mitverwendung von Tensiden insbesondere Anionentensiden als Lösungsvermittler ist eine im Prinzip bekannte Verfahrenstechnik. Verwiesen wird beispielsweise auf die EP-A2-00 48 084. So kann das Polymerisationsverfahren nach zwei grundsätzlichen Verfahrenstypen erfolgen. Im ersten Fall wird die gesamte Monomerenmenge im wäßrig-tensidischen Reaktionssystem vorgelegt, im zweiten Fall wird zunächst mit einer begrenzten Monomerenmenge der Polymerisationsprozeß begonnen und weiteres Monomer bzw. Monomergemisch im Laufe des Verfahrens zudosiert.

Wichtig ist, daß die Reaktanten und das Reaktionssystem in adäquater Weise Sauerstoff-frei gehalten werden. Durch Spülung mit Inertgas und Durchführung der Polymerisationsreaktion unter Inertgas wird diese Bedingung in an sich bekannter Weise erfüllt. Geeignete Polymerisationskatalysatoren sind üblicherweise sogenannte Redox-Systeme, beispielsweise Ammoniumpersulfat oder Kaliumpersulfat in Kombination mit Ascorbinsäure, Natriumthionit, Natriumsulfit oder Natriumthiosulfat. Bevorzugte Mengen des Initiatorsystems liegen im Bereich von etwa 0,05 bis 0,8 Gew.-%, insbesondere im Bereich von etwa 0,1 bis 0,3 Gew.-% bezogen auf eingesetzte Monomere.

Die Erfindung betrifft in einer weiteren Ausführungsform ein besonderes einfaches Verfahren zur Einarbeitung der in dieser Weise hergestellten wäßrigen Emulsionspolymerisate bzw. Emulsionscopolymerisate in das Trägeröl des Additivs. Es hat sich herausgestellt, daß die einfachste und gleichzeitig zuverlässig wiederholbare Verfahrensform ohne Ausbildung störender Inkrustationen an Mischbehältern und/oder Mischvorrichtungen wie folgt durchgeführt wird: Man verteilt die wäßrige Polymeremulsion unter Normaldruck und vorzugsweise bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen, z. B. unterhalb 60°C, gewünschtenfalls unter beschränktem Rühren homogen feindispers in der Ölphase und beläßt dann das Mehrkomponentengemisch mit oder ohne Erwärmen so lange in diesem Zustand, bis die Polymerverbindung in die Ölphase übergegangen ist. Zurück bleibt die feindisperse wäßrige Phase, die in diesem Stadium dem Reaktionsgemisch in der Regel ein opaleszierendes Aussehen verleiht. Gewünschtenfalls kann jetzt in einem nachfolgenden Reaktionsschritt die wäßrige Phase abgetrennt werden. In einfacher Form erfolgt das durch Anlegen von Vakuum. Es entstehen dann klare bzw. blanke Lösungen des Polymeren im Trägeröl. Die Überführung des Emulsionspolymerisats in das Trägeröl und das Abziehen des Wassers kann auch in einem Verfahrensschritt, gewünschtenfalls unter Erwärmen, beispielsweise auf 110°C, durchgeführt werden.

Für den beabsichtigten Anwendungszweck ist ein hinreichend hohes Molekulargewicht der (Meth)Acrylathomo- oder -copolymerisate wichtige Voraussetzung. Die bereits angegebenen Mindestgrenzwerte ausgedrückt als Grenzviskositätszahl $[\eta]$ in $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ beziehen sich dabei auf die fachübliche Definition, vergleiche hierzu beispielsweise Vollmert "Grundriß der makromolekularen Chemie" Band III, Seiten 55 bis 61 (Verlag E. Vollmert, Karlsruhe, 1982).

Die Erfindung betrifft schließlich in einer weiteren Ausführungsform Öle und/oder Fette insbesondere des Schmierstoffbereichs mit verbesserter Haftklebrigkeit und/oder Kohäsion, die durch einen Gehalt an Polymerverbindungen der erfindungsgemäß geschilderten Art gekennzeichnet sind. Der Gehalt dieser Polymerverbindungen in der schließlich zur Anwendung kommenden Einsatzform dieser Öle und/oder Fette liegt üblicherweise bei Zusatzmengen von höchstens etwa 5 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von etwa 0,1 bis 3 Gew.-% — jeweils bezogen auf Öl- bzw. Fett-Grundbasis. Die Einarbeitung der Polymerverbindungen ist mittels des erfindungsgemäßen Additivs, das die Polymerverbindungen bereits in einem Trägeröl gelöst enthält, in einfacher

Weise möglich. Die Öle und Fette können ihrerseits in einer bevorzugten Ausführungsform auf biologisch verträglichen Strukturen aufgebaut sein. Einsatzgebiete für die erfindungsgemäß aufge verbesserten Materialien sind beispielsweise Hydrauliköle, Sägekettenöle, Rostschutzöle, Formtrennmittel bzw. Schalungsöle, Schmierfette und dergleichen. Der Zusatz der Polymerverbindungen im erfindungsgemäßen Sinne führt beim Einsatz der Öle und Fette zu vielgestaltigen Verbesserungen. So wird die sogenannte Verlustschmierung bei Sägekettenölen, d. h. die Gefahr des Abschleuderns des Öls im Betrieb, substantiell vermindert. Beim Einsatz in Schalungsölen bzw. Formtrennmitteln wird auch bei senkrechter Anordnung der Form das Abfließen der Ölphase gemindert. Bei Einwirkung starker mechanischer Kräfte, die normalerweise zur Bildung von Ölnebeln führen, wird eine wirkungsvolle Reduktion dieser unerwünschten Erscheinung erreicht. Das Fadenziehvermögen wird deutlich gesteigert. Bei der Überprüfung der Scherstabilität wird gegenüber bis heute eingesetzten vergleichbaren Produkten ebenfalls eine deutliche Verbesserung durch die Zugabe der erfindungsgemäß beschriebenen Poly(meth)acrylatverbindungen erzielt.

Die nachfolgenden Beispiele beschreiben zunächst die Herstellung geeigneter Polymerverbindungen auf dem Wege der wäßrigen Emulsionspolymerisation unter Variation von Monomertyp, Verfahrensbedingungen und Reaktionshilfsmitteln. In einer nachfolgenden Versuchsreihe werden vergleichende Untersuchungen zum Einsatz der Polymerverbindungen in Ölen und Fetten mit Schmierstoffcharakter geschildert. Dabei wird die Verbesserung charakteristischer Produkteigenschaften durch die Lehre der Erfindung aufgezeigt.

Beispiele

Im nachfolgenden wird zunächst eine allgemeine Verfahrensvorschrift zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Poly(meth)acrylatverbindungen durch Emulsionspolymerisation in wäßrigem Medium gegeben.

Anschließend werden dann in tabellarischer Zusammenfassung die hergestellten Polymertypen und im Zusammenhang damit bestimmte Variationen der Verfahrensbedingungen dargestellt.

Allgemeine Verfahrensvorschrift

Reaktionsansatz:

400 g entmineralisiertes Wasser
6,7 g Diethylhexylsulfosuccinat (75%ig) – Handelsprodukt "Disponil SUS 875"
100 g (Meth)Acrylatmonomer bzw. -monomergemisch

Starter:

1. 0,1 g Ammoniumpersulfat/3 ml H₂O
2. 0,15 g Ascorbinsäure/3 ml H₂O

Es wird unter einem Stickstoff-Strom gearbeitet. Arbeitstemperatur des 1. Verfahrensschrittes bei 28 bis 29°C, Reaktionsdauer ca. 3 Stunden.

Im einzelnen wird wie folgt gearbeitet:

In eine Rührapparatur bestehend aus einem Vierhalskolben mit Rührer, Thermometer und 2 Tropftrichtern sowie einer Stickstoffeinleitung wird das Wasser, der Emulgator und das (Meth)Acrylat eingefüllt. In die Tropftrichter werden die Starterkomponenten als wäßrige Lösung gegeben. Dann wird das Reaktionssystem entlüftet und mit Stickstoff gefüllt. Nachdem der Reaktionsansatz auf 28 bis 29°C erwärmt ist, wird in der oben angegebenen Reihenfolge die Polymerisation gestartet. Sobald die Polymerisationsreaktion nicht mehr exotherm verläuft (nach ca. 2 Stunden), wird mit 50% Starter nachkatalysiert und bei 60°C 1 Stunde nachreagiert.

Es werden jeweils 20%ige Coagulat-freie Emulsionen erhalten.

Beispiele 1 bis 11

Die nachfolgende tabellarische Zusammenstellung gibt zunächst die im jeweiligen Beispiel eingesetzten Monomeren bzw. Monomergemische in Gewichtsteilen (GT) und in der letzten Spalte die Grenzviskositätszahl η an. Zusätzlich ist das Löslichkeitsverhalten der Polymerverbindungen in 2 charakteristischen Ölphasen auf Basis Esteröl angegeben. Bei dem unter dem Handelsnamen "KE 491" vertriebenen Produkt handelt es sich um einen Mischester aus Trimethylolpropan, Neopentylglycol und einem C₆₋₁₂-Vorlauftettsäureschnitt (Handelsprodukt "Edenor V 85 KR").

Tabelle 1

Beispiel	Monomer-Zusammensetzung	löslich in Rubol	KE 491	$[\eta]$ $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$
1	100 GT EHMA	+	+	975
2	100 GT n-BuMA	—	+	1210
3	100 GT i-BuMA	—	+	920
4	100 GT EHA	+	+	570
5	100 GT n-HMA	+	+	1005
6	50 GT n-HMA, 50 GT n-DMA	+	+	510
7	85 GT EHA, 15 GT MMA	+	+	855
8	67 GT EHMA, 33 GT Styrol	+	+	820
9	75 GT n-BuMA, 25 GT EHMA	+	+	890
10	75 GT n-BuMA, 25 GT EHA	+	+	560
11	50 GT EHA, 50 GT n-BuA	+	+	630

EHMA = Ethylhexylmethacrylat

n-BuMA = n-Butylmethacrylat

i-BuMA = i-Butylmethacrylat

EHA = Ethylhexylacrylat

MMA = Methylmethacrylat

n-HMA = n-Hexylmethacrylat

n-DMA = n-Decylmethacrylat

n-BuA = n-Butylacrylat

Beispiele 12 bis 14

Die Emulsionspolymerisation von Ethylhexylmethacrylat gemäß Beispiel 1 wird bei Variationen des Initiators wiederholt. Wie in Beispiel 1 beschrieben, werden Ethylhexylmethacrylat, Diethylhexylsulfosuccinat und Wasser vorgelegt und entgast. Der Initiator wurde dabei gemäß den Angaben der nachfolgenden Tabelle 2 variiert.

Tabelle 2

Beispiel	Initiator	$[\eta]$ $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$
12	0,1 g Ammoniumpersulfat 0,08 g Natriumdisulfit	1170
13	0,2 g Ammoniumpersulfat 0,3 g Ascorbinsäure	950
14	0,05 g Ammoniumpersulfat 0,075 g Ascorbinsäure	980

Beispiele 15 bis 21

Wie in Beispiel 1 beschrieben, werden 100 g Ethylhexylmethacrylat, die in der nachfolgenden Tabelle 3 genannten Emulgatoren und 400 g Wasser vorgelegt. Initiiert wurden die Reaktionen mit 0,1 g Ammoniumpersulfat und 0,15 g Ascorbinsäure.

Tabelle 3

Beispiel	Emulgator	$[\eta]$ ml · g ⁻¹
15		
16	3,35 g Disponil SUS 875 ¹⁾	870
17	13,4 g Disponil SUS 875 ¹⁾	910
18	16,7 g Disponil FES 32 ²⁾	820
19	5 g Natriumlaurylsulfat	990
20	16,7 g Disponil AES 13 ³⁾	860
21	12,5 g Disponil SUS 65 ⁴⁾	850
22	12,5 g Disponil SUS 29 ⁵⁾	870
¹⁾ Diethylhexylsulfosuccinat, 75%ig ²⁾ C _{12/14} -Fettalkohol · 4 EO-Sulfat-Na-Salz, 30%ig ³⁾ Nonylphenol · 4 EO-Sulfat-Na-Salz, 30%ig ⁴⁾ C _{12/14} -Fettalkohol · 3 EO-Sulfosuccinat, 40%ig ⁵⁾ Sulfobernsteinsäureamid des Kokosamins, 40%ig		

Beispiel 22

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Stickstoffeinleitung und Tropftrichter wurden 300 g destilliertes Wasser, 13,4 g Disponil SUS 875 und 200 g 2-Ethylhexylmethacrylat vorgelegt.

Die Mischung wurde unter Rühren entgast und auf eine Temperatur von 29°C gebracht. Nacheinander wurden 0,1 g Ammoniumpersulfat und 0,15 g Ascorbinsäure, jeweils in 5 ml Wasser gelöst, zugefahren.

Die Temperatur wurde durch Kühlung mit einem Wasserbad zwischen 29 und 31°C gehalten.

Es resultiert eine 40%ige Coagulat-freie Dispersion. Das Polymer hat eine Grenzviskosität von 830 ml · g⁻¹ gemessen bei 20°C in THF.

Anwendungsbeispiele

Die gemäß Beispiel 1 erhaltene 20gew.-%ige wäßrige Poly-ethylhexylmethacrylat-Dispersion wird 12,5%ig in raffiniertem Ruböl gelöst. Der Polymergehalt dieses Additivs beträgt damit 2,5 Gew.-%. Diese Stoffmischung wird nachstehend der Einfachheit halber als "erfindungsgemäßes Additiv" bezeichnet.

In 5 verschiedenen Versuchsmodellen wird die Wirkung des erfindungsgemäßen Additivs bestimmt und mit vergleichbaren Rezepturen des Standes der Technik verglichen. Im einzelnen werden dabei die folgenden Eigenschaften geprüft:

1. Leckageverhinderung
2. Haftvermögen
3. Ölnebelverhinderung
4. Fadenziehvermögen
5. Scherstabilität

Zu 1.

Für diesen Test wurden 2 Testmischungen mit identischer Viskosität (100 mPas bei 20°C) hergestellt.

Mischung A:

10 Gew.-% erfindungsgemäßes Additiv (0,25 Gew.-% Polymer in Ruböl)

Mischung B:

0,9 Gew.-% eines handelsüblichen Styrol-Butadien-Copolymers (Handesprodukt "Clissoviscal SG") in raffiniertem Ruböl

Die Lösungen wurden jeweils 60 Sekunden lang mittels einer Schlauchpumpe, Fabrikat Heidolph, Typ 5 2214, mit maximaler Fördergeschwindigkeit bei Raumtemperatur durch einen 2 m langen PE-Schlauch gepumpt. Dieser Schlauch hatte einen Innendurchmesser von 8 mm und war mit einem Loch versehen, dessen Durchmesser 0,5 mm betrug. Das während des Testlaufs durch dieses Loch austretende Öl wurde aufgefangen und ausgewogen. Von den Testmischungen A traten hierbei 2,58 g, von der Testmischung B dagegen 12,28 g aus. Durch Zusatz des Polymeren wird damit der Austritt der Leckage-Flüssigkeit um 500% verringert.

Zu 2.

Für diesen Test wurde eine Aluminiumplatte (250 × 300 × 1 mm) mit erfindungsgemäßem Additiv vollständig benetzt. Nach 5 Minuten Abtropfzeit befanden sich noch 20,52 g der Testflüssigkeit auf der Aluminiumplatte. Bei einem mit dem Handelsprodukt "Glissoviscal SG" verdicktem Ruböl, welches die gleiche Viskosität (978 mPas bei 20°C) wie das erfindungsgemäße Additiv aufwies, verblieben lediglich 8,79 g auf der Aluminiumplatte zurück.

In 2 weiteren Tests zur Prüfung des Haftvermögens wurde das Produkt einem Feuchtigkeitskammertest unterworfen.

Ein 50 x 25 x 1 mm großes Stahlblech wurde hierzu in das erfindungsgemäße Additiv, ein anderes Stahlblech in raffiniertes Rübol eingetaucht und nach einer Stunde Abtropfzeit in die Feuchtigkeitskammer gehangen (Original Kesternich Korrosionsprüfgerät der Fa. Köhler KG in 4780 Lippstadt-Lipperode).

Testbedingung

100% Luftfeuchtigkeit, 50°C in der Apparatur, Durchleitung von 875 l Luft/h. Die Bleche wurden alle 24 Stunden auf Korrosionserscheinungen untersucht. Das Blech, welches in Rübol eingetaucht wurde, wies bereits nach einem Tag Korrosionsgrad 3 auf (5% der Oberfläche korrodiert), während dies bei dem anderen Blech erst nach 6 Tagen der Fall war.

Der zweite Test wurde ebenfalls in der Feuchtigkeitskammer durchgeführt. Als Trägersubstanz für das erfindungsgemäße Additiv wurde ein lithiumverseiftes Schmierfett auf Rübolbasis eingesetzt.

Rezeptur A

10,3% Lithium-12-hydroxystearat
69,7% raffiniertes Rübol
20,0% biologisch abbaubares Additiv für Schmierfette (Handelsprodukt "Edenor VP 2449" der Anmelderin)

Rezeptur B

10,3% Lithium-12-hydroxystearat
68,7% raffiniertes Rübol
20,0% "Edenor VP 2449" (wie oben)
1,0% erfindungsgemäßes Additiv

Das mit dem nach der Rezeptur A beschichtete Prüfblech wies nach 7 Tagen Korrosionsgrad 3 auf, das zweite Prüfblech dagegen erst nach 14 Tagen.

Zu 3.

Zur Herstellung einer wäßrigen Testflüssigkeit wurden zunächst in gleichen Gewichtsteilen die beiden folgenden Bestandteile miteinander vermischt: naphthenbasisches Mineralöl (Handelsprodukt "Pionier 4556" der Fa. Hansen & Rosenthal, Hamburg) sowie Emulgator (Handelsprodukt "Eumulgin KE 2132 A" der Anmelderin). Diese Flüssigphase wird in 2 Anteile aufgeteilt. Dem einen Anteil wird das erfindungsgemäße Additiv in einer Menge von 1 Gew.-% zugesetzt. Die Stoffgemische werden dann jeweils zu 3 Gew.-% in destilliertem Wasser emulgiert.

Die Testflüssigkeiten werden mittels der unter 1. beschriebenen Schlauchpumpe durch einen 2 m langen PE-Schlauch mit 8 mm Innendurchmesser gepumpt. An einem Ende des Schlauches befand sich ein Duschkopf aus Glas, das andere Schlauchende mündete in einem Glasbehälter, der 3000 ml der Festflüssigkeit enthielt. Der aus dem Duschkopf austretende Flüssigkeitsstrahl wurde durch einen Fön mit einem heißen Luftstrahl angeblasen. Neben dem Duschkopf war auf der rechten Breitseite des Beckens eine 200 x 200 mm große Glasscheibe montiert. Der Abstand zwischen Fön und Duschkopf wurde nun solange vergrößert, bis keine Spritzer mehr auf die Scheibe auftreten. Die Entfernung betrug bei der ersten Testflüssigkeit 151 cm, während bei der zweiten Testflüssigkeit die Distanz zwischen Fön und Duschkopf auf 135 cm reduziert werden konnte.

Nachstehend eine genaue Beschreibung der Testapparatur:

Innenmaße des Glasbeckens: 465 x 285 x 290 mm (L x B x H)
Durchmesser Duschkopf: 65 mm
Anzahl der Löcher im Duschkopf: 78;
Durchmesser der Löcher: 1 mm
Abstand Außenkante Duschkopf — Glasplatte: 150 mm
Abstand Unterkante Duschkopf — Oberkante Becken: 120 mm
Fönfabrikat: Braun super compact PGC 1000, 1000 Watt
Abstand zwischen Fönunterseite und Duschkopfunterseite vom Labortisch: jeweils 420 mm
Abstand Außenrand Duschkopf — Innenlängsseite Becken: 120 mm
Fallhöhe der Flüssigkeit: 397,4 mm

Zu 4.

Zur Beurteilung des Fadenziehvermögens wurde als Positivstandard eine 20%ige Lösung von "Edenor SKH" (Handelsprodukt der Anmelderin) in raffiniertem Rübol herangezogen. Um die Fadenziehintensität dieser Mischung zu erreichen, mußten lediglich 7% des erfindungsgemäßen Additivs gelöst werden.

Zu 5. Überprüfung der Scherstabilität

Als Betriebs- und Belastungseinheit diente der Shell-Vierkugel-Apparat gemäß DIN 51 350 T 1. Geschert wurden die beiden Prüfolle mittels eines Kegelrollenlagers (Prüfvorrichtung der Fa. Optimol, München, Kegelrollenhalter nach VW PV 1437).

Testbedingungen:

Temperatur: 65°C
Dauer: 60 Minuten
Belastung: 2000 N

Zusammensetzung der Prüfolle:

- Prüfol 1:
95% raffiniertes Rüböl
5% erfindungsgemäßes Additiv
Viskosität bei 40°C nach DIN 51 562, T2: 42,6 mm²/s
Prüfol 2:
80% raffiniertes Rüböl
20% Edenor SKH (polymerhaltiger Haftfähigkeitsverbesserer auf Rübölbasis der Anmelderin)
Viskosität bei 40°C nach DIN 51 562, T2: 100,1 mm²/s

Die Viskosität der ersten Mischung betrug nach der Scherung 38,5 mm²/s, die der zweiten Mischung 46,3 mm²/s bei 40°C. Da das Rüböl selbst eine Viskosität von 35,6 mm²/s bei 40°C aufweist, betrug der Scherverlust der ersten Mischung 41,4%, der der zweiten jedoch 83,4%.

Patentansprüche

1. Additiv zur Erhöhung der Haftfestigkeit und Kohäsion von Ölen und Fetten auf Basis synthetischer, in einer Ölphase löslicher Polymerverbindungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als synthetische Polymerverbindungen carboxylgruppenfreie Homo- und/oder Mischpolymere von Estern der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure und monofunktionellen Alkoholen mit wenigstens 4 C-Atomen — (Meth)Acrylsäureester — enthalten, die auch andere copolymerisierbare carboxylgruppenfreie Comonomere in höchstens etwa gleichen Mengenanteilen enthalten können und eine Grenzviskosität $[\eta]$, gemessen in Tetrahydrofuran bei 20°C, von wenigstens 300 ml · g⁻¹ aufweisen.
2. Additiv nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die carboxylgruppenfreien Polymerverbindungen eine Grenzviskosität $[\eta]$ — wie vorher bestimmt — von wenigstens 500 ml · g⁻¹ aufweisen.
3. Additiv nach Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß ihre Polymeren von (Meth)Acrylsäureestern geradkettiger und/oder verzweigter und/oder aliphatischer cyclischer monofunktioneller Alkohole mit 6 bis 18 C-Atomen als Hauptkomponente abgeleitet sind, wobei (Meth)Acrylsäureester solcher Alkohole mit 6 bis 12 C-Atomen bevorzugt sind.
4. Additiv nach Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Gehalt an gegebenenfalls in die Polymerverbindung einpolymerisierten Comonomeren höchstens etwa 35 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 25 Gew.-% — bezogen jeweils auf Monomergemisch — ausmacht.
5. Additiv nach Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Polymerverbindungen auf Basis von n-Hexyl(meth)acrylat und/oder 2-Ethyl(meth)acrylat als Monomer-Hauptkomponente enthalten.
6. Additiv nach Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die (Meth)Acrylat-Polymerverbindungen durch Emulsionspolymerisation in wäßrigem Medium hergestellt worden sind.
7. Additiv nach Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß es die Polymerverbindungen gelöst in einer Ölphase, vorzugsweise in einem biologisch verträglichen Öl, z. B. in einem Esteröl, enthält.
8. Additiv nach Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß in der Zubereitungsform des Additivs die Polymerkonzentration im Öl im Bereich von etwa 0,5 bis 3 Gew.-% — bezogen auf Gesamtgemisch — liegt.
9. Verfahren zur Einarbeitung von wäßrigen Emulsions-(co-)polymerisaten der (Meth)Acrylsäureester mit wenigstens 4 C-Atomen, vorzugsweise 6 bis 18 C-Atomen, im geradkettigen und/oder verzweigten Alkoholrest in im wesentlichen wasserfreie Trägeröle, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die wäßrige Polymeremulsion bei Temperaturen unterhalb etwa 60°C unter Normaldruck feindispers in der Ölphase verteilt und so lange in diesem Zustand hält, bis die Polymerverbindung in die Ölphase übergegangen ist und gewünschtenfalls gleichzeitig oder anschließend die feindisperse wäßrige Phase von der polymerbeladenen Ölphase zweckmäßigerweise unter Vakuum abzieht.
10. Öle und/oder Fette insbesondere des Schmierstoffbereichs, vorzugsweise auf Basis biologisch verträglicher Komponenten, die sich durch verbesserte Haftklebrigkeit und/oder Kohäsion auszeichnen, **gekennzeichnet durch einen Gehalt an Additiven gemäß Ansprüchen 1 bis 8**.
11. Öle und Fette nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Polymerverbindungen auf Basis der (Meth)Acrylsäureester in Mengen bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von etwa 0,1 bis 3 Gew.-% enthalten.